

KAISERLICHES



PATENTAMT.

## PATENTSCHRIFT

— № 243122 —

KLASSE 22 a. GRUPPE 9.

AUSGEGEBEN DEN 2. FEBRUAR 1912

FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER &amp; CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Entwicklungsfarbstoffen.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 19. Februar 1911 ab.

Grüne Diazotierfarbstoffe konnten bisher nicht dargestellt werden, obgleich dieselben zur Ergänzung und zum Nuancieren anderer Diazotierfarben erhebliches technisches Interesse beanspruchen.

Es ist nun gelungen, solche Farbstoffe zu erhalten. Das Verfahren zu ihrer Darstellung besteht darin, daß man die Diazoverbindungen von Acidyl-p-phenylendiaminen oder Acidyl-1.4-naphtylendiaminen oder ihrer Derivate mit einer eine Weiterdiazotierung gestattenden Mittelkomponente vereinigt, das erhaltene Zwischenprodukt weiter diazotiert und mit 2-Amino-8-naphtol-6-sulfosäure kuppelt, nochmals diazotiert und mit Methylketol ( $\alpha$ -Methylindol) oder Pyrazolonen kuppelt und in den erhältlichen Trisazofarbstoffen die Acidylgruppe durch Verseifen abspaltet.

Man kann auch in der Weise verfahren, daß man statt der Acidyl-p-phenylendiamine oder Acidyl-1.4-naphtylendiamine die entsprechenden Nitroverbindungen verwendet und in den so erhältlichen Trisazofarbstoffen die Nitrogruppe reduziert.

Die neuen Farbstoffe färben Baumwolle in grünblauen bis grünen Tönen an; durch Diazotieren und Entwickeln auf der Faser, z. B. mit  $\beta$ -Naphtol, erhält man Färbungen von sehr guter Wasch- und Lichtechtheit, die sich außerdem noch dadurch auszeichnen, daß sie mit Hydrosulfit vorzüglich weiß ätzbar sind.

## Beispiel 1.

230 Teile 1-Amino-4-acetylaminobenzol-2-sulfosäure werden in 7000 Teilen Wasser mit

55 Teilen Soda gelöst, mit 280 Teilen Salzsäure angesäuert und bei 15 bis 20° mit 69 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die Diazoverbindung wird vereinigt mit einer Lösung von 245 Teilen 1.6-naphtylaminsulfosaurem Natrium, der 250 Teile Natriumacetat zugesetzt waren. Nach kurzem Rühren ist die Kuppelung vollendet, alsdann wird mit 700 Teilen Salzsäure (19° Bé.) wieder mineralsauer gemacht und mit 69 Teilen Nitrit bei 10 bis 15° abermals diazotiert. Nach  $\frac{1}{2}$  bis 1stündigem Rühren ist die Diazoverbindung fertig gebildet. Man läßt sie nunmehr einfließen in eine mit 800 Teilen Soda versetzte Lösung von 261 Teilen 2-amino-8-naphtol-6-sulfosaurem Natrium. Die Kuppelung ist alsbald beendet. Der Disazofarbstoff scheidet sich ab und wird filtriert; nachdem er mit 7000 Teilen Wasser wieder angerührt ist, gibt man 600 Teile Salzsäure zu, kühlt auf 0° ab und diazotiert mit 69 Teilen Nitrit. Man läßt bis zum Verschwinden der Nitritreaktion rühren und läßt dann die Diazoverbindung einfließen in eine 10° warme Lösung von 174 Teilen Phenylmethylpyrazolon in 3000 Teilen Wasser und 700 Teilen Soda. Nach 1stündigem Rühren wärmt man auf 60° an und salzt den Farbstoff aus. Die Paste wird dann eingetragen in 3000 Teilen Wasser, zum Kochen erhitzt, darauf mit 1400 Teilen 30-prozentiger Natronlauge versetzt, hiermit  $\frac{1}{2}$  Stunde im Sieden gehalten, darauf auf 60 bis 70° abgekühlt. Nachdem die überschüssige Natronlauge mit Mineralsäure abgestumpft ist, wird der verseifte Farbstoff abfiltriert. Er ist in Wasser mit olivgrüner Farbe löslich, färbt

Lage: exemplar

Baumwolle direkt blaugrün an; die Färbungen werden durch Diazotieren und Entwickeln mit  $\beta$ -Naphtol wenig blauer und erlangen eine sehr gute Wasch- und Lichtechtheit.

5

#### Beispiel 2.

An Stelle der in Beispiel 1 verwendeten 1-Amino-4-acetylaminobenzol-2-sulfosäure werden 245 Teile 2-Oxalylamino-4-chlor-5-amino-10 1-anisol in üblicher Weise diazotiert und im übrigen wie in Beispiel 1 weiter gekuppelt und verarbeitet. Der Farbstoff löst sich in Wasser mit blaugrüner Farbe, färbt Baumwolle direkt blaugrün an, durch Diazotieren und Entwickeln 15 mit  $\beta$ -Naphtol erhält man grünblaue Färbungen von ähnlichen Eigenschaften wie des Farbstoffes von Beispiel 1.

#### Beispiel 3.

20 280 Teile 1-Acetyl-amino-4-aminonaphtalin-6-sulfosäure werden in 7000 Teilen Wasser unter Zugabe von 55 Teilen Soda gelöst, darauf mit 280 Teilen Salzsäure angesäuert und bei 15 bis 20° mit 69 Teilen Natriumnitrit diazotiert. 25 Die Kuppelung mit 1.6-Naphtylaminsulfosäure und darauf mit 2-Amino-8-naphtol-6-sulfosäure sowie die Weiterdiazotierung dieses Zwischenproduktes erfolgt analog wie in Beispiel 1 angegeben. Zu der Diazoverbindung 30 des letzten Zwischenproduktes läßt man dann eine Lösung von 131 Teilen Methylketol in 280 Teilen Salzsäure (19° Bé.) langsam zufließen. Nach 1stündigem Rühren wärmt man auf 30 bis 40° an, läßt noch 2 Stunden bei dieser 35 Temperatur rühren und filtriert dann den Farbstoff ab. Die Paste wird mit 3000 Teilen Wasser, dem 200 bis 300 Teile Soda zugesetzt sind, angerührt, so daß die Reaktion der Masse alkalisch ist. Nachdem zum Kochen 40 erhitzt ist, werden 1400 Teile 30prozentiger Natronlauge zugegeben, hiermit 10 Minuten gekocht, dann noch weitere 15 Minuten bei 90 bis 95° gerührt, darauf auf 60 bis 70° abgekühlt, die überschüssige Natronlauge abgestumpft und der abgeschiedene Farbstoff 45 filtriert. Derselbe ist in Wasser mit klargrüner Farbe löslich, er färbt Baumwolle direkt in grünen Tönen an; die Färbungen werden durch Diazotieren und Entwickeln mit  $\beta$ -Naphtol 50 wenig blauer und erlangen eine vorzügliche Wasch- und Lichtechtheit.

#### Beispiel 4.

An Stelle der im Beispiel 3 als zweite Komponente verwandten 1.6-Naphtylaminsulfosäure kommen hier 137 Teile Kresidin zur 55 Verwendung, die in verdünnter Salzsäure gelöst werden. Die Aufarbeitung erfolgt ähnlich wie im Beispiel 3. Der Farbstoff ist in Wasser mit blaugrüner Farbe löslich, färbt Baumwolle 60 blaugrün an; die entwickelten Färbungen sind tief blaugrün und haben ähnliche Eigenschaften wie die von Beispiel 3.

#### Beispiel 5.

65

An Stelle der im Beispiel 3 verwandten 1-Acetyl-amino-4-aminonaphtalin-6-sulfosäure verwendet man hier die 1-Amino-4-nitronaphtalin-6-sulfosäure. Die Kuppelungen verlaufen 70 ähnlich wie im Beispiel 3. Der fertige Farbstoff wird gleichfalls mit verdünnter Soda-Lösung angerührt, darauf bei 15 bis 20° mit 400 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium mehrere Stunden gerührt, bis die graublaue Farbe in ein klares Grün übergegangen ist. 75 Der reduzierte Farbstoff wird ausgesalzen.

Der Farbstoff ist etwas blaustichiger als der von Beispiel 3, die Eigenschaften sind ähnlich.

#### PATENT-ANSPRÜCHE:

80

1. Verfahren zur Darstellung von Entwicklungsfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diazoverbindungen von Acidyl-p-phenylendiaminen oder Acidyl- 85 1.4-naphtylendiaminen oder ihrer Derivate mit einer Weiterdiazotierung gestatten den Mittelkomponente vereinigt, das so erhältliche Zwischenprodukt weiter diazotiert, mit 2-Amino-8-naphtol-6-sulfosäure kup- 90 pelt, nochmals diazotiert und mit Methylketol ( $\alpha$ -Methylindol) oder Pyrazolonen kuppelt und in den erhältlichen Trisazofarbstoffen die Acidylgruppe durch Verseifen abspaltet. 95

2. Abänderung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man statt der Acidyl-p-phenylendiamine oder Naphtylendiamine die entsprechenden Nitroaminverbindungen 100 verwendet und in den Trisazofarbstoffen die Nitrogruppe reduziert.